

明細書

トナー

技術分野

[0001] 本発明は、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するためのトナーに関し、更に詳細には、カブリの発生が少なく、かつクリーニング性に優れるトナーに関する。

背景技術

[0002] 電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において、感光体上に形成される静電潜像は、まずトナーにより現像される。次いで、形成されたトナー像は、紙又はOHPシート等の転写材に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気等の方式により定着される。

[0003] この転写工程において、感光体表面にトナーが一部残留するので、これを除去する必要がある。感光体表面に残留した転写残トナーを除去するクリーニング工程として、クリーニング装置を使用しない現像同時クリーニング方式(クリーナーレス方式)と、クリーニングブレード等のクリーニング装置を用いたクリーニング方式とがある。このような画像形成装置においては、従来より、着色剤、帶電制御剤等を含有する熱可塑性樹脂を溶融混合して均一に分散した後、粉碎及び分級を行って製造される粉碎トナーが主として用いられてきた。

[0004] 近年においては、画像形成装置の高機能化が進んでおり、静電潜像をレーザーで形成する方法により高解像度と同時に高速化することが要請されている。このため、トナーに対しては高解像度化に対応できるように小粒径化、粒径分布のシャープ化の他に、高速機種に対応できる低温定着化が要求されている。上述した粉碎法は、トナーの粒径を5~6 μm程度以下にすることが困難であるとともに、分級操作においても粒度分布を狭くするのに限界がある。

[0005] このような問題を解消するため、いわゆる重合法によるトナー製造方法が提案されている。重合法トナーは、流動性に優れ転写材への転写性が優れるという特性を有しているが、その反面、感光体への付着力が大きく、感光体とクリーニングブレードと

の間をトナーがすり抜けやすいため、クリーニング不良が生じやすくなるという問題がある。

この問題を解決するため、通常、外添剤と呼ばれる添加剤を着色樹脂粒子表面に外添することが行われており、上記外添剤としては、一般的には無機微粒子が使用されている。

- [0006] 例えば特開平5-224456号公報には、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有する静電荷像現像用トナーと、爆燃法により得られた球形のシリカ微粒子を含有する静電荷像現像剤が開示されている。該公報に開示された現像剤は、流動性、クリーニング性等に優れることが開示されている。しかし、該公報に開示されたトナーでは、長期にわたる印字においてクリーニング性が低下して、感光体汚れやカブリが発生することがあった。
- [0007] 本出願人は、特開2001-281911号公報に、平均粒径、球形度が特定の範囲にある有機微粒子及び無機微粒子を含有するトナーを開示している。本出願人は、特開2001-281918号公報に、疎水化度、個数平均粒径、球形度が特定の範囲にあるケイ酸化合物を含有するトナーを開示している。いずれの公報に開示されたトナーも、再生紙であってもカブリ、かすれのない、印字濃度の高い画像を得ることができるものであるが、更にカブリの発生がなく、クリーニング性の向上したトナーが望まれている。
- [0008] 特開2002-318467号公報には、外添剤として、トナーの帶電極性とは逆極性であり、特定の範囲の粒径を有する微粒子と、特定の範囲の比重及び平均粒径を有する単分散球形シリカと、該単分散球形シリカの粒径よりも小径の有機化合物を用いたトナーが開示されている。該公報に開示されたトナーを用いた画像形成装置は画質低下を招くことがなく、クリーニング不良を防止できるものであることが開示されている。しかしながら、近年、トナーを高温多湿地域で使用するケースが増えており、さまざまな温度湿度環境下であっても、カブリの発生がなく、クリーニング性の向上したトナーが望まれている。
- [0009] 特許文献1:特開平5-224456号公報
特許文献2:特開2001-281911号公報

特許文献3:特開2001-281918号公報

特許文献4:特開2002-318467号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 従つて、本発明の目的は、カブリの発生が少なく、かつクリーニング性に優れるトナーを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成すべく銳意検討した結果、着色樹脂粒子と外添剤とを含有するトナーにおいて、外添剤として粒径分布の広いシリカ微粒子を含有させることにより、上記目的を達成し得るという知見を得た。

本発明は上記知見に基づいてなされたものであり、着色樹脂粒子と外添剤とを含有するトナーであって、該外添剤が、小粒径側から起算した体積累計が10%に該当する粒径をD_v10とし、同じく50%に該当する粒径をD_v50とした場合、D_v50/D_v10が1.8以上であり、体積平均粒径が0.1～1.0 μmであり、球形度が1～1.3であるシリカ微粒子(A)を含有することを特徴とするトナーを提供するものである。

上記トナーを用いることにより、カブリの発生を少なくし、クリーニング性を向上させることができる。

[0012] シリカ微粒子(A)の嵩密度は50～250g/1であることが好ましい。

シリカ微粒子(A)は溶融法により製造されたものであることが好ましい。

外添剤は、体積平均粒径が5～80nmであるシリカ微粒子(B)を更に含有することが好ましい。

外添剤は、体積平均粒径が0.01～1 μmの導電性無機微粒子(C)を更に含有することが好ましい。

発明の効果

[0013] 本発明により、カブリの発生が少なく、解像度が良好で、クリーニング性が良好であり、かつフィルミングの発生が少ないトナーが提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明のトナーについて説明する。

本発明のトナーは、着色樹脂粒子と外添剤とを含有する。本発明では、通常、外添剤は着色樹脂粒子に付着しているか、部分的に埋め込まれている。また、外添剤は、その一部が着色樹脂粒子から脱落していても構わない。

本発明のトナーを構成する外添剤に含有されるシリカ微粒子(A)は、小粒径側から起算した体積粒径が10%に該当する粒径をDv10とし、同じく50%に該当する粒径をDv50とした場合、Dv50とDv10との比(Dv50/Dv10)は1.8以上であり、好ましくは2以上であるシリカ微粒子(A)を含む。Dv50/Dv10が1.8より小さいとトナーがブロッキングを起こしたり、感光体にフィルミングが発生する。

[0015] シリカ微粒子(A)は、その体積平均粒径が0.1～1μmであり、0.1～0.5μmのものが更に好ましい。粒径が上記範囲にあるシリカ微粒子(A)を用いることにより、流动性に優れ、転写性の良好なトナーを得ることができる。

シリカ微粒子(A)の粒径及び粒径分布の測定方法としては特に制限はないが、例えばシリカ微粒子(A)を水に分散させ、そのシリカ微粒子(A)の分散液をレーザー式粒度分布測定装置(日機装(株)製:商品名「マイクロトラックUPA150)等を用いて測定することができる。

シリカ微粒子(A)は、その球形度が1～1.3であることが好ましく、1～1.2であることが更に好ましい。球形度が1.3を超えると、カブリが発生しクリーニング性が低下する。

[0016] シリカ微粒子(A)としては、球形で粒径分布が広いものが得やすく、環境安定性に優れるトナーが得られるという観点から、溶融法により製造されたものが好ましく用いられる。

また、シリカ微粒子(A)の嵩密度は50～250g/lであることが好ましく、80～200g/lであることが更に好ましい。嵩密度が50g/l未満であると、感光体にフィルミングが発生する場合があり、一方、250g/lより大きいと、クリーニング性が低下したり、カブリが発生し易くなったりする場合がある。

[0017] シリカ微粒子(A)としては、未処理のシリカ微粒子をシランカップリング剤、シリコーンオイル、脂肪酸や脂肪酸金属石鹼等の処理剤により疎水化処理したもののが好まし

い。疎水化処理の方法としては、シリカ微粒子を高速で攪拌しながら、上記処理剤を滴下または噴霧する方法、上記処理剤を有機溶媒で溶解し、処理剤を含む有機溶媒を攪拌しながらシリカ微粒子を添加する方法等が挙げられる。前者の場合、処理剤を有機溶媒等で希釈して用いてもよい。シリカ微粒子(A)は、メタノール法で測定する疎水化度が好ましくは40ー95%である。疎水化度が40%より小さいと、環境による影響が大きくなり、特に高温高湿下で帶電低下が起こり、カブリが発生し易くなる場合があり、一方、95%より大きいと低温低湿下で帶電上昇が起こり、印字濃度の低下が生じる場合がある。

[0018] シリカ微粒子(A)の量は、着色樹脂粒子100重量部に対し、通常は0.3ー5重量部であり、好ましくは0.5ー3重量部である。シリカ微粒子(A)の量が上記範囲より少ないとトナーのクリーニング性が低下したり流動性が低下する場合があり、一方、5重量部を超えて添加するとトナーの流動性が低下しカスレが発生する場合がある。

[0019] 本発明においては、外添剤は上述したシリカ微粒子(A)のみからなってもよいが、外添剤として体積平均粒径が5ー80nm、好ましくは7ー30nmのシリカ微粒子(B)、及び導電性無機微粒子(C)を含有することが好ましい。

シリカ微粒子(B)は、上記シリカ微粒子(A)と同様に、疎水化処理したもの用いることが好ましく、その場合、疎水化度は、好ましくは40ー95%である。疎水化度が40%より小さいと、環境による影響が大きくなり、特に高温高湿下で帶電低下が起こり、カブリが発生し易くなる場合があり、一方、95%より大きいと低温低湿下で帶電上昇が起こり、印字濃度の低下が生じる場合がある。

[0020] シリカ微粒子(B)の量は、着色樹脂粒子100重量部に対し、好ましくは0.1ー3重量部であり、更に好ましくは0.3ー2重量部である。シリカ微粒子(B)の量が上記範囲より少ないとクリーニング性が低下する場合があり、逆に、多いと、低温低湿下での印字汚れや定着不良が発生する場合がある。

[0021] 導電性無機微粒子(C)は、比抵抗が $500\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であり、好ましくは $0.1\text{ー}300\Omega\cdot\text{cm}$ であり、更に好ましくは $1\text{ー}200\Omega\cdot\text{cm}$ である。導電性無機微粒子の比抵抗が $500\Omega\cdot\text{cm}$ を超えると、低温低湿下で帶電量が大きくなり、印字濃度が低くなる場合がある。また、比抵抗が $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ より小さいと、高温高湿下で帶電量が小さくなりカ

ブリが発生する場合がある。

上記導電性無機微粒子(C)としては、例えば、酸化スズ微粒子、酸化スズで表面処理された酸化チタン微粒子、アンチモンがドープされた酸化スズで表面処理された酸化チタン微粒子(例えば、チタン工業社製「EC-100」、「EC-210」及び「EC-300」、石原産業社製「ET300W」、「ET500W」及び「ET600W」、ジェムコ社製「W-P」等)、アンチモンがドープされた酸化インジウムで表面処理された酸化チタン微粒子(例えば、チタン工業社製「EC-500」、「EC-510」)、アンチモンがドープされた酸化インジウムで表面処理された酸化アルミニウム微粒子(例えば、チタン工業社製「EC-700」)、アンチモンがドープされた酸化スズで表面処理された酸化ケイ素微粒子(例えば、チタン工業社製「ES-650」)、スズーアンチモン複合酸化物微粒子(例えば、チタン工業社製「EC-900」、ジェムコ社製「T-1」)、インジウムースズ複合酸化物微粒子(例えば、ジェムコ社製「ITO」)等が挙げられる。

[0022] 上記導電性無機微粒子(C)は、個数平均粒径が、通常は $0.01\text{--}2\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.03\text{--}1\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $0.05\text{--}0.5\mu\text{m}$ である。粒径が上記範囲内であると、異なる環境下であっても、トナーが適度な帶電特性を有することができる所以好ましい。

導電性無機微粒子(C)はシランカップリング剤や高級脂肪酸金属塩等で疎水化処理されていることが好ましい。導電性無機微粒子(C)のメタノール法で測定される疎水化度は、通常5—90%であり、好ましくは10—80%であり、更に好ましくは20—70%である。

[0023] 導電性無機微粒子(C)の量は、着色樹脂粒子100重量部に対し、通常は0.05—2重量部であり、好ましくは0.1—1重量部である。導電性無機微粒子(C)の量が上記範囲より少ないと低温低湿又は高温高湿環境下でカブリが発生する場合があり、一方、多いと、着色樹脂粒子からこの微粒子(C)が遊離してトナーカートリッジ内の部材汚れを引き起こす場合がある。

[0024] 本発明においては、外添剤は上記シリカ微粒子(A)に加え、好ましくはシリカ微粒子(B)及び導電性無機微粒子(C)を含有するが、外添剤として従来からトナーに使用されているものを更に含有してもよい。このような外添剤としては、無機微粒子と有

機微粒子とが挙げられ、無機微粒子としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化セリウム、窒化ケイ素、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等が挙げられる。有機微粒子としては、例えばメタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレンーアクリル酸エステル共重合体粒子、コアがスチレン重合体でシェルがメタクリル酸エステル重合体で形成されたコアシェル型粒子、メラミン樹脂粒子等が挙げられる。

[0025] 本発明のトナーを構成する着色樹脂粒子は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有する粒子であり、その他、離型剤、帶電制御剤を含有していることが好ましく、必要に応じて磁性材料等を含有してもよい。

結着樹脂の具体例としては、ポリスチレン、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の従来からトナーに広く用いられている樹脂を挙げることができる。

[0026] 着色剤としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、オイルブラック、チタンホワイトの他、あらゆる着色剤および染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20~40nmであるものが好適に用いられる。粒径がこの範囲にあることにより、カーボンブラックをトナー中に均一に分散でき、カブリも少なくなるので好ましい。

[0027] フルカラートナーを得る場合は、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアノ着色剤を使用する。

イエロー着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、74、83、90、93、97、120、138、155、180、181、185および186等が挙げられる。

マゼンタ着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド31、48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、150、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19

等が挙げられる。

シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。

着色剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、好ましくは1~10重量部である。

[0028] 上記離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどのポリオレフィンワックス類;キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス;パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス;フィッシャートロプロピュワックスなどの合成ワックス;ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステートなどの多官能エステル化合物;などが挙げられる。

離型剤は1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0029] 上記離型剤の中でも、合成ワックス及び多官能エステル化合物が好ましい。これらの中でも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が好ましくは30~150°C、更に好ましくは40~100°C、最も好ましくは50~80°Cの範囲にある多官能エステル化合物が、定着時の定着-剥離性バランスに優れるトナーが得られるので好ましい。特に、分子量が1000以上であり、25°Cでスチレン100重量部に対し5重量部以上溶解し、酸価が10mgKOH/g以下であるものは定着温度低下に顕著な効果を示すので更に好ましい。このような多官能エステル化合物としてはジペンタエリスリトールヘキサミリステート及びペンタエリスリトールテトラステアレートが特に好ましい。吸熱ピーク温度とは、ASTM D3418-82によって測定される値を意味する。

離型剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常、3~20重量部であり、好ましくは5~15重量部である。

[0030] 本発明のトナーには、帯電制御剤が含有されていることが好ましい。帯電制御剤としては、従来からトナーに用いられている帯電制御剤を何ら制限なく用いることができる。用いられる帯電制御剤の中でも、帯電制御樹脂を含有させることが好ましい。そ

の理由として、帯電制御樹脂は結着樹脂との相溶性が高く、無色であり高速でのカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができるからである。帯電制御樹脂は、正帯電制御樹脂として特開昭63-60458号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報、特開平11-15192号公報などの記載に準じて製造される4級アンモニウム(塩)基含有共重合体、負帯電制御樹脂として特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などの記載に準じて製造されるスルホン酸(塩)基含有共重合体等を用いることができる。本発明においては、正帯電制御樹脂を用いることが好ましい。

これらの共重合体に含有される4級アンモニウム(塩)基またはスルホン酸(塩)基を有する単量体単位量は、好ましくは0.5—15質量%であり、更に好ましくは1—10質量%である。含有量がこの範囲にあると、トナーの帯電量を制御し易く、カブリの発生を少なくすることができる。

[0031] 帯電制御樹脂としては、重量平均分子量が2,000—50,000のものが好ましく、4,000—40,000のものが更に好ましく、6,000—20,000のものが最も好ましい。帯電制御樹脂の重量平均分子量が2,000未満であると、オフセットが発生し、逆に50,000を超えると定着性が悪くなる場合がある。

帯電制御樹脂のガラス転移温度は、好ましくは40—80°Cであり、更に好ましくは45—75°Cであり、最も好ましくは45—70°Cである。ガラス転移温度が40°C未満であるトナーの保存性が悪くなり、80°Cを超えると定着性が低下する場合がある。

上述した帯電制御剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.01—20重量部であり、好ましくは0.3—10重量部である。

[0032] 着色樹脂粒子は、粒子の内部(コア層)と外部(シェル層)に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる、所謂コアシェル型(または、「カプセル型」ともいう。)の粒子とすることが好ましい。コアシェル型粒子では、内部(コア層)の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で被覆することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。

通常、このコアシェル型粒子のコア層は前記結着樹脂及び着色剤で構成され、必要に応じて帯電制御剤、離型剤が含有され、シェル層は結着樹脂のみで構成される

。

[0033] コアシェル型粒子のコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常80／20～99. 9／0. 1で使用される。

シェル層の割合を上記割合にすることにより、トナーの保存性と低温での定着性を兼備することができる。

[0034] コアシェル型粒子のシェル層の平均厚みは、通常0. 001～0. 1 μm 、好ましくは0. 003～0. 08 μm 、より好ましくは0. 005～0. 05 μm であると考えられる。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下するおそれがある。なお、コアシェル型の着色樹脂粒子を形成するコア粒子はすべての表面がシェル層で覆われている必要はなく、コア粒子の表面の一部がシェル層で覆わっていればよい。

コアシェル型粒子のコア粒子径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径およびトナー製造時に用いたシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

[0035] 本発明のトナーを構成する着色樹脂粒子は、体積平均粒径 D_v が好ましくは3～15 μm であり、更に好ましくは4～12 μm である。 D_v が3 μm 未満であるとトナーの流動性が小さくなり、転写性が低下したり、カスレが発生し、又印字濃度が低下する場合があり、15 μm を超えると画像の解像度が低下する場合がある。

[0036] 本発明のトナーを構成する着色樹脂粒子は、その体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_p)との比(D_v/D_p)が、好ましくは1. 0～1. 3であり、更に好ましくは1. 0～1. 2である。 D_v/D_p が1. 3を超えると、カスレが発生したり、転写性、印字濃度及び解像度の低下が起こる場合がある。

着色樹脂粒子の体積平均粒径及び個数平均粒径は、例えば、マルチサイザー(ベックマン・コーラルター社製)等を用いて測定することができる。

[0037] 本発明のトナーを構成する着色樹脂粒子は、その球形度が1. 0～1. 3であるものを用いることが好ましく、球形度が1. 0～1. 2であるものを用いることが更に好ましい。球形度が1. 3を超える着色樹脂粒子を用いると、転写性が低下したり、トナーの流

動性が低下しカスレ易くなったりする場合がある。

なお、本明細書において、球形度とは、粒子の絶対最大長を直径とした円の面積(S_c)を粒子の実質投影面積(S_r)で割った値(S_c/S_r)のことを意味し、以下のようにして測定することができる。

シリカ微粒子及び着色樹脂粒子の球形度は、シリカ微粒子又は着色樹脂粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置ルーゼックスIID(ニレコ社製)により、フレーム面積に対する粒子の面積率を最大2%、トータル処理数を100個の条件で測定し、得られた100個の着色樹脂粒子の球形度を平均して求められる。

[0038] 着色樹脂粒子を製造する方法については特に制限はないが、懸濁重合法や乳化重合凝集法等の重合法により製造することが好ましく、特に懸濁重合法により製造することが好ましい。

次に、懸濁重合法により着色樹脂粒子を製造する方法について詳細に説明する。本発明のトナーを構成する着色樹脂粒子は、結着樹脂の原料である重合性単量体、着色剤、帶電制御剤及びその他の添加剤を溶解あるいは分散させることで得られる重合性単量体組成物を、分散安定化剤を含有する水系分散媒中で重合開始剤の存在下に重合し、濾過、洗浄、脱水及び乾燥することにより製造することができる。

[0039] 本発明では、重合性単量体組成物を得るときに、帶電制御剤として帶電制御樹脂を用い、これと着色剤とを予め混合して製造した帶電制御樹脂組成物を得、それを離型剤等とともに重合性単量体に添加して混合することが好ましい。その際、着色剤は、帶電制御樹脂100重量部に対して、通常10～200重量部、好ましくは20～150重量部である。

帶電制御樹脂組成物の製造には、有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤を用いることで、帶電制御樹脂が柔らかくなり、顔料と混合し易くなる。

[0040] 有機溶剤の量は、帶電制御樹脂100重量部に対して、通常、0～100重量部、好ましくは5～80重量部、さらに好ましくは10～60重量部であり、この範囲にあると分散性と加工性のバランスが優れる。また、このとき、有機溶剤は、一度に全量を添加しても、あるいは混合状態を確認しながら、何回かに分割して添加しても良い。

混合は、ロール、ニーダー、一軸押出機、二軸押出機、バンバリー、ブス・コニーダ

一等を用いて行うことができる。有機溶剤を用いる場合は、有機溶剤が外部に漏れない密閉系の混合機が好ましい。

また、混合機にはトルクメーターが設置されていることが、トルクのレベルで分散性を管理することができるので好ましい。

[0041] 重合性単量体としては、例えば、モノビニル単量体、架橋性単量体、マクロモノマー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合され、結着樹脂成分となる。

モノビニル単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体; (メタ)アクリル酸; (メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボニル等の(メタ)アクリル酸エステル単量体; エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体; 等が挙げられる。

モノビニル単量体は、単独で用いても、複数の単量体を組み合わせて用いても良い。これらモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と(メタ)アクリル酸エステル単量体との併用などが好適に用いられる。

[0042] モノビニル単量体と共に、架橋性単量体を用いるとホットオフセットが有効に改善される。架橋性単量体は、2個以上のビニル基を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等を挙げができる。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。架橋性単量体の量は、モノビニル単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1~2重量部である。

[0043] また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000~30,000のオリゴマーまたはポリマーである。

マクロモノマーは、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも、高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものが好ましい。

マクロモノマーの量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.03～5重量部、さらに好ましくは0.05～1重量部である。

[0044] 重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩;4',4'-アゾビス(4-シアノバレリック酸)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物;ジ-t-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシシイソフタレート、t-ブチルパーオキシシイソブチレート等の過酸化物類等が挙げられる。また、上記重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を用いてもよい。

[0045] 重合性単量体の重合に用いられる重合開始剤の量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部であり、更に好ましくは0.3～15重量部であり、最も好ましくは0.5～10重量部である。重合開始剤は、重合性単量体組成物中にあらかじめ添加しておいてもよいが、場合によっては、液滴形成後の水性分散媒中に添加してもよい。

[0046] また、重合に際しては、水性媒体中に分散安定化剤を含有させることが好ましい。該分散安定化剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩;炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩;リン酸カルシウム等のリン酸塩;酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物等の金属化合物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物;ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子;アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。上記分散安定化剤は1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0047] 上記分散安定化剤の中でも、金属化合物、特に難水溶性の無機水酸化物のコロイドを含有する分散安定化剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、分散安定化剤の洗浄後の残存量が少なく、かつ画像を鮮明に再現することができる。

好ましい。

上記難水溶性の金属水酸化物のコロイドは、その個数粒径分布において、小粒径側から起算した個数累計が50%である粒径(D_{p50})が0.5 μm以下で、上記と同様に小粒径側から起算した個数累計が90%である粒径(D_{p90})が1 μm以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れるとともにトナーの安定性が低下する場合がある。

[0048] 上記分散安定化剤の量は、重合性单量体100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部である。分散安定化剤の量が0.1重量部未満であると十分な重合安定性を得ることが困難になり、重合凝集物が生成しやすくなる場合があり、一方、20重量部を超えて使用すると、重合系の粘度が高くなり、攪拌が困難になる場合がある。

[0049] また、重合に際しては、分子量調整剤を使用することが好ましい。該分子量調整剤としては、例えばt-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類等が挙げられる。上記分子量調整剤は、重合開始前または重合途中に添加することができる。上記分子量調整剤の量は、重合性单量体100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部であり、更に好ましくは0.1～5重量部である。

[0050] 上述した、好ましいコアシェル型着色樹脂粒子を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法によって製造することができる。例えば、スプレイドライ法、界面反応法、in situ重合法、相分離法などの方法が挙げられる。具体的には、粉碎法、重合法、会合法又は転相乳化法により得られた着色樹脂粒子をコア粒子として、それに、シェル層を被覆することによりコアシェル型着色樹脂粒子が得られる。この製造方法の中でも、in situ重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

[0051] in situ重合法によるコアシェル構造を有する着色樹脂粒子の製造方法を以下に説明する。

コア粒子が分散している水系分散媒体中に、シェルを形成するための重合性单量体(シェル用重合性单量体)と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル構造を有する着色樹脂粒子を得ることができる。

シェルを形成する具体的な方法としては、コア粒子を得るために行った重合反応の

反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して重合する方法などを挙げることができる。

シェル用重合性単量体は反応系中に一括して添加しても、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加してもよい。

- [0052] シェル用重合性単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80°Cを超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。
- [0053] シェル用重合性単量体を添加する際に、水溶性の重合開始剤を添加することがコアシェル構造を有する着色樹脂粒子を得やすくなるので好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性重合開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性重合開始剤が移動し、コア粒子表面に重合体(シェル)を形成しやすくなると考えられる。
- [0054] 水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩; 2', 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス-(2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)等のアゾ系開始剤などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の量は、シェル用重合性単量体100重量部に対して、通常、0. 1~30重量部、好ましくは1~20重量部である。
- [0055] 重合の際の温度は、好ましくは50°C以上であり、更に好ましくは60~95°Cである。また、反応時間は好ましくは1~20時間であり、更に好ましくは2~10時間である。重合終了後に、常法に従い、濾過、洗浄、脱水および乾燥の操作を、必要に応じて数回繰り返すことが好ましい。
- [0056] 重合によって得られる着色樹脂粒子の水分散液は、分散安定化剤として無機水酸化物等の無機化合物を使用した場合は、酸又はアルカリを添加して、分散安定化剤を水に溶解して、除去することが好ましい。分散安定化剤として、難水溶性無機水酸化物のコロイドを使用した場合には、酸を添加して、水分散液のpHを6. 5以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸、蟻酸、

酢酸などの有機酸を用いることができるが、除去効率の大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

水系分散媒中から着色樹脂粒子を濾過脱水する方法は特に制限されない。例えば、遠心濾過法、真空濾過法、加圧濾過法などを挙げることができる。これらのうち遠心濾過法が好適である。

[0057] 本発明のトナーは、着色樹脂粒子及び外添剤、また必要に応じてその他の微粒子をヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いて混合することにより得られる。

実施例

[0058] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、本発明の範囲は、かかる実施例に限定されることはいうまでもない。なお、以下の実施例において、部および%は、特に断りのない限り重量部又は重量%を表す。

[0059] (1) 着色樹脂粒子の平均粒径及び粒径分布

着色樹脂粒子の体積平均粒径(D_v)及び粒径分布、すなわち体積平均粒径と個数平均粒径(D_p)との比(D_v/D_p)は、マルチサイザー(ベックマン・コールター社製)により測定した。マルチサイザーによる体積平均粒径及び粒径分布の測定は、アパー チャー径:100 μm 、媒体:イントンII、濃度:10%、測定粒子個数:100,000個の条件により実施した。

[0060] (2) 外添剤の平均粒径及び粒径分布

シリカ微粒子0.5gを100ml容量のビーカーに入れ、界面活性剤を数滴滴下し、イオン交換水50mlを加え、超音波ホモジナイザーUS-150Tを用いて5分間分散させた後、マイクロトラックUPA150(日機装社製)を用いて体積平均粒径を測定した。

また、導電性無機微粒子の個数平均粒径は、各粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置ルーゼックスIID((株)ニレコ製)により、フレーム面積に対する粒子の面積率:最大2%、トータル処理粒子数:100個の条件で円相当径を算出し、その平均値を求めた。

[0061] (3) 球形度

着色樹脂粒子及びシリカ微粒子(A)の絶対最大長を長径とした円の面積(S_c)を粒子の実質投影面積(S_r)で割った値の球形度(S_c/S_r)は、各粒子の電子顕微鏡

写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置ルーゼックスIID((株)ニレコ製)により、フレーム面積に対する粒子の面積率:最大2%、トータル処理粒子数:100個の条件で測定し、計算した100個についての平均値を球形度とした。

[0062] (4) 疎水化度

シリカ微粒子及び導電性無機微粒子の疎水化度はメタノール法により求めた。

シリカ微粒子又は導電性無機微粒子0.2gを500mlのビーカーに入れ、純水50mlを加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら、液面下へメタノールを加えた。液面上に微粒子が認められなくなった点を終点とし、下記式により疎水化度を算出した。

$$\text{疎水化度} (\%) = (X / (50 + X)) \times 100$$

上記式において、Xはメタノールの使用量(ml)である。

[0063] (5) 嵩密度

予め秤量してある100mlのメスシリンダーに、測定するシリカ微粒子を振動を加えないようにして徐々に添加した。100mlに達したときにメスシリンダーごと重量を測定し、シリカ微粒子を加える前と後の重量の差を計算し、その値を10倍してシリカ微粒子(A)の嵩密度(g/l)とした。

[0064] (6) カブリ

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(600dpi、20枚機)にコピー用紙をセットし、現像装置にトナーを入れ、温度23°C及び湿度50%の(N/N)環境下で一昼夜放置後、5%印字濃度で連続印字を行い、印字初期(100枚印字時)と20,000枚印字時に、白ベタ印字を行い、その印字を途中で停止させ、現像後の感光体上にある非画像部のトナーを粘着テープ(住友スリーエム社製、スコッチメンディングテープ810-3-18)に付着させた。それを新しい印字用紙に貼り付け、その白色度(B)を白色度計(日本電色社製)で測定した。同様にレファレンスとして、未使用の粘着テープを印字用紙に貼り付け、その白色度(A)を測定した。この白色度の差(A-B)をカブリ値(%)とした。この値が小さい方が、カブリが少ないことを示す。表中に数値の記載のないものは、カブリが酷く評価できなかった。

[0065] (7) 解像度

(6)で使用したプリンターを用い、温度23°C及び湿度50%の(N/N)環境下で一

昼夜放置後、5%濃度で連続印字を行い、20,000枚印字時に、1ドットのラインと1ドットのホワイトライン、2ドットのラインと2ドットのホワイトラインを印字し、印字した画像を光学顕微鏡で観察し、それらの画質が再現できているか、以下の基準で評価した。表中に評価結果の記載のないものはカブリが酷く、評価できなかった。

○：1ドットのライン及び1ドットのホワイトラインを再現している。

△：1ドットのライン及び1ドットのホワイトラインを再現できなく、2ドットのライン及び2ドットのホワイトラインは再現できている。

×：2ドットのライン及び2ドットのホワイトラインは再現できていない。

[0066] (8) クリーニング性

(6)で使用したプリンターの現像装置にトナーを入れ、温度23°C及び湿度50%の(N/N)環境下で一昼夜放置後、5%濃度で初期から20,000枚まで連続印字を行った。クリーニング性については、1,000枚毎に感光体及び帶電ロールを観察して、クリーニング不良が発生する枚数をカウントした。なお、表中に20,000枚以上とあるのは、20,000枚でクリーニング不良が発生しなかったことを示す。

[0067] (9) フィルミング

(6)で使用したプリンターにコピー用紙をセットして、このプリンター装置に静電荷像現像用トナーを入れ、温度23°C、湿度50%の(N/N)環境下で一昼夜放置した後、プリンターの印字濃度を5%に設定してハーフトーン印字を行い、500枚毎に印字状態を評価し、ハーフトーン印字に白くぼけたフィルミングを発生しないで印字できた最大枚数を調べた。なお、表中に20,000枚以上とあるのは、20,000枚でフィルミングが発生しなかったことを示す。

[0068] 製造例1

帶電制御樹脂組成物の製造

スチレン82%、n-ブチラクリレート11%及びN,N-ジエチル-N-メチル-(2-メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウム-P-トルエンスルホナート7%を重合してなる帶電制御樹脂(重量平均分子量:12,000、ガラス転移温度:67°C)100部を、メチルエチルケトン24部及びメタノール6部に分散させ、冷却しながらロールにて混合した。帶電制御樹脂がロールに巻き付いたところで、マゼンタ顔料(C.I.ピグメントレッド1

22; クラリアント社製) 100部を徐々に添加して、1時間混合を行い、帯電制御樹脂組成物を製造した。この時、ロール間隔は、初期1mmであり、その後、徐々に間隔を広げ、最後は3mmまで広げ、有機溶剤(メチルエチルケトン/メタノール=4/1混合溶剤)を、帯電制御樹脂組成物の混合状態を見ながら何度も分けて追加した。混合終了後、使用した有機溶剤を減圧下で除去した。

[0069] 実施例1、比較例1～4

ステレン87部、n-ブチルアクリレート13部、ジビニルベンゼン0.5部、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー(東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、Tg:94°C)0.25部、製造例1で得られた帯電制御樹脂組成物10部、ペントエリスリトールテトラステアレート10部、及びt-ドデシルメルカプタン1.5部を室温下、ビーズミルで分散させ、均一混合液を得た。この混合液を攪拌しながら、重合開始剤「パープチルO」(商品名;日本油脂社製)5部を添加し、均一になるまで攪拌を継続し、重合性単量体組成物を得た。

[0070] 他方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)9.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属)6.9部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド(難水溶性の金属水酸化物コロイド)分散液を調製した。上記コロイドに、上記重合性単量体組成物を投入し、TKホモミキサーを用いて12,000rpmの回転数で高剪断攪拌して、重合性単量体混合物の液滴を形成させた。この形成した重合性単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90°Cで重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%になった後、シェル用単量体としてメチルメタクリレート0.8部に溶解した、水溶性の重合開始剤(和光純薬工業社製、「VA-086」)0.1部を添加し、4時間重合した後冷却し、コアシェル型の重合体粒子の水分散液を得た。

[0071] 上記により得た重合体粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを4以下にして酸洗浄を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返し行って、固体分を濾過分離した後、乾燥機にて45°Cで2昼夜乾燥を行い、着色樹脂粒子を得た。得られた着色樹脂粒子は、体積平均粒径(D_v)が7.8μm、粒径分布(D

v/D_p)が1.25、球形度が1.15であった。

[0072] 上述のようにして得られた着色樹脂粒子100部に、表1に示す外添剤を表1に示す量(表1に示す数字は、着色樹脂粒子100部に対する添加量である)添加し、ヘンシェルミキサーを用いて1,400rpmの回転数で3分間混合し、トナーを得た。得られたトナーの特性及び画質について、上述した評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0073] なお、表1において、外添剤は以下のものを使用した。

小粒径無機微粒子:環状シラザンで疎水化処理された、一次粒径:7nm、疎水化度:74%のシリカ微粒子(キャボット社製、商品名:TG820F)

シリカ微粒子A

シリカ粉末(平均粒子径:2 μ m、最大粒子径:60 μ m)のSiO₂分1.0モルに対して、金属シリコン粉末(平均粒子径:10 μ m、最大粒子径:100 μ m)0.8モルからなる混合粉末100重量部と純水50重量部とを混合し、薄型容器内に入れ、2000°Cの電気炉へバッチ連続供給をした。また、混合原料の送入と同じ方向から水素ガスを導入し、水素ガス及び発生したガスを反対方向上部に設けた排気ブロワーで吸引し、更に空気400Nm³/hrと接触させ、冷却しながらバグフィルターでシリカ微粒子を捕集した。捕集したシリカ微粒子の粒径は0.1 μ mであった。

このシリカ微粒子を風力分級機で分級した。得られたシリカ微粒子は、Dv50/Dv10が2.54であり、平均粒子径が0.2 μ mであり、球形度が1.12であった。

このシリカ微粒子に、アルコールで希釈したアミノ変性シリコーンオイル(東レ・シリコーン社製、「BY16-872」)をシリカ微粒子に対して8重量%となるように滴下し、強く攪拌しながら70°C、30分間加熱し、次いで、140°Cで溶剤を除去し、更に210°Cで4時間、強く攪拌しながら加熱処理を行い、疎水化処理されたシリカ微粒子Aを得た。得られたシリカ微粒子Aの疎水化度は80%であり、嵩密度は110g/lであった。

[0074] シリカ微粒子B

蒸留精製したテトラメトキシシランを加熱し、ここに窒素ガスバーピングし、テトラメチルシランを窒素ガス気流伴流して酸水素火炎バーナーに導入し、この酸水素火炎中で燃焼分解させた。このときのテトラメトキシシランの供給量は1268g/hrであり、酸

素ガスの供給量は2. 8Nm³/hrであり、水素ガスの供給量は2. 0Nm³/hrであり、窒素ガスの供給量は0. 59Nm³/hrである。生成した球状シリカはバグフィルターで捕集した。球形シリカの粒子径は0. 12 μmであった。微粒子が多いので、風力分級機で微粒子を除去し、Dv50/Dv10が1. 65、平均粒子径が0. 15 μm、球形度が1. 10のシリカ微粒子Bを得た。次いで、シリカ微粒子Aと同様の操作で、シリカ微粒子Bの疎水化処理を行った。得られたシリカ微粒子Bの疎水化度は70%であり、嵩密度は300g/Lであった。

[0075] シリカ微粒子C

エタノールにアンモニア水を加え、20°Cで攪拌し、得られた溶液にテトラメトキシシランを60分間滴下して反応させた。滴下終了後、20°Cで5時間攪拌をつづけ、シリカのゾル懸濁液を得た。次いで、得られたゾル懸濁液を加熱してエタノールを除去し、更に、120°Cに加熱して水分を除去した。得られたシリカ微粒子の平均粒径は0. 12 μmであった。微粒子が多いので、風力分級機で微粒子を除去し、Dv50/Dv10が1. 69、平均粒子径が0. 16 μm、球形度が1. 07のシリカ微粒子Cを得た。次いで、シリカ微粒子Aと同様の操作で、シリカ微粒子Cの疎水化処理を行った。得られたシリカ微粒子Cの疎水化度は80%であり、嵩密度は510g/Lであった。

[0076] シリカ微粒子D

シリカ微粒子Cの製造において、反応温度を20°Cから10°Cに下げ、得られたシリカ微粒子の疎水化処理をシリカ微粒子Aと同様に行い、Dv50/Dv10が1. 27、平均粒子径が0. 19 μm、球形度が1. 08のシリカ微粒子Dを得た。得られたシリカ微粒子Dの疎水化度は60%であり、嵩密度は640g/Lであった。

[0077] シリカ微粒子E

日本アエロジル社製、アエロジル50を用い、シリカ微粒子Aと同様に疎水化処理を行い、Dv50/Dv10が1. 32、平均粒子径が0. 19 μm、球形度が1. 24のシリカ微粒子Eを得た。得られたシリカ微粒子Eの疎水化度は75%であり、嵩密度は50g/Lであった。

導電性無機微粒子: 疎水化度:0%、個数平均粒径:0. 08 μmの錫・アンチモンドープされた導電性酸化チタン(チタン工業社製、商品名:EC300)

[0078] [表1]

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
外添剤					
小粒径無機微粒子	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
シリカ微粒子A	1. 0				
シリカ微粒子B		1. 0			
シリカ微粒子C			1. 0		
シリカ微粒子D				1. 0	
シリカ微粒子E					1. 0
導電性無機微粒子	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3
トナー特性					
体積平均粒径 (μ m)	7. 8	7. 8	7. 8	7. 8	7. 8
粒径分布(DV/DP)	1. 25	1. 25	1. 25	1. 25	1. 25
球形度	1. 15	1. 15	1. 15	1. 15	1. 15
画質評価					
カブリ	0. 5	—	1. 2	0. 8	—
解像度	○	—	△	△	—
クリーニング性	20,000 以上	15,000	20,000 以上	20,000 以上	5,000
フィルミング	20,000 以上	13,000	10,000	5,000	15,000

[0079] 表1に記載のトナーの評価結果から、以下のことがわかる。

外添剤として用いたシリカ微粒子のDv50/Dv10が、本発明で規定する範囲外である、比較例1～4のトナーは、カブリが発生し、解像度が良好でなく、クリーニング性が悪いかフィルミングが発生するものである。

これに対し、本発明の実施例1のトナーは、カブリの発生が少なく、解像度が良好で、クリーニング性が良好であり、かつフィルミングの発生が少ないものである。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明によれば、カブリの発生が少なく、解像度が良好で、クリーニング性が良好であり、かつフィルミングの発生が少ないトナーが提供される。

請求の範囲

- [1] 着色樹脂粒子と外添剤とを含有するトナーであって、
該外添剤が、小粒径側から起算した体積累計が10%に該当する粒径をDv10とし
、同じく50%に該当する粒径をDv50とした場合、Dv50/Dv10が1.8以上であり、
体積平均粒径が0.1～1.0 μmであり、球形度が1～1.3であるシリカ微粒子(A)を
含有することを特徴とするトナー。
- [2] シリカ微粒子(A)のDv50/Dv10が2以上である、請求項1に記載のトナー。
- [3] シリカ微粒子(A)の体積平均粒径が0.1～0.5 μmである、請求項1に記載のトナ
ー。
- [4] シリカ微粒子(A)の嵩密度が50～250g/lである、請求項1に記載のトナー。
- [5] シリカ微粒子(A)の嵩密度が80～200g/lである、請求項1に記載のトナー。
- [6] シリカ微粒子(A)が溶融法により製造されたものである、請求項1に記載のトナー。
- [7] 外添剤が、体積平均粒径が5～80nmであるシリカ微粒子(B)を更に含有する、請求
項1に記載のトナー。
- [8] 外添剤が、体積平均粒径が7～30nmであるシリカ微粒子(B)を更に含有する、請求
項1に記載のトナー。
- [9] 外添剤が、個数平均粒径が0.01～2 μmの導電性無機微粒子(C)を更に含有する
、請求項8に記載のトナー。
- [10] 外添剤が、個数平均粒径が0.03～1 μmの導電性無機微粒子(C)を更に含有する
、請求項8に記載のトナー。
- [11] 着色樹脂粒子の体積平均粒径Dvが3～15 μmである、請求項1に記載のトナー。
- [12] 着色樹脂粒子の体積平均粒径(Dv)と個数平均粒径(Dp)との比(Dv/Dp)が1.0
～1.3である、請求項1に記載のトナー。
- [13] 着色樹脂粒子の球形度が1.0～1.3である、請求項1に記載のトナー。
- [14] 更に離型剤を含有する、請求項1に記載のトナー。
- [15] 離型剤が合成ワックス又は多官能エステル化合物である、請求項14に記載のトナー
。
- [16] 更に帶電制御剤を含有する、請求項1に記載のトナー。

[17] 帯電制御剤が、2,000～50,000の重量平均分子量を有する帶電制御樹脂である
、請求項16に記載のトナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03G9/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03G9/08Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-182423 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Full text (Family: none)	1-3, 7, 8, 11-17
Y	JP 2003-29450 A (Ricoh Co., Ltd.), 29 January, 2003 (29.01.03), Full text (Family: none)	4-6, 9, 10
Y	JP 2002-278143 A (Ricoh Co., Ltd.), 27 September, 2002 (27.09.02), Full text (Family: none)	1-17
		1-17

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 September, 2004 (10.09.04)Date of mailing of the international search report
26 October, 2004 (26.10.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2004/008202**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-187358 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 04 July, 2000 (04.07.00), Full text & US 20020081509 A	1-17
Y	JP 10-83096 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 31 March, 1998 (31.03.98), Full text & US 5885743 A	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. C1' G03G 9/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. C1' G03G 9/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-182423 A (日本ゼオン株式会社) 200 2. 06. 26、全文 (ファミリーなし)	1-3, 7, 8, 11- 17
Y		4-6, 9, 10
Y	J P 2003-29450 A (株式会社リコー) 2003. 0 1. 29、全文 (ファミリーなし)	1-17
Y	J P 2002-278143 A (株式会社リコー) 2002. 09. 27、全文 (ファミリーなし)	1-17

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 09. 2004

国際調査報告の発送日

26.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

浅野 美奈

2H 9312

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 2000-187358 A (富士ゼロックス株式会社) 2000. 07. 04、全文 & US 20020081509 A	1-17
Y	JP 10-83096 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1998. 03. 31、全文 & US 5885743 A	1-17